

КРИТЕРИАЛЬНЫЕ ПАРАМЕТРЫ ОЦЕНКИ РАСТВОРОВ ПОЛИМЕРОВ ДЛЯ ЭЛЕКТРОФОРМОВАНИЯ ВОЛОКОН

А.В. Петров, аспирант, И.Д. Симонов-Емельянов, заведующий кафедрой,

*Ю.Н. Филатов, руководитель НТЦ

кафедра Химии и технологии переработки пластмасс и полимерных композитов,

МИТХТ им. М.В. Ломоносова

*ГНЦ РФ НИФХИ им. Л.Я. Карпова

e-mail: petrovand1985@rambler.ru

Исследована возможность оценки высокоэластического состояния растворов полимеров и олигомеров по критериальным параметрам и зависимостям. Установлено, что высокоэластичность растворов полимеров способствует волокнообразованию при электроформовании. В качестве критериев использовали безразмерные значения приведенной вязкости и приведенной концентрации, а также число узлов физической сетки зацеплений макромолекул.

The possibility of estimating the high-elasticity state of solutions of polymers and oligomers by criterial parameters and dependencies was studied. It was found that the high elasticity of polymer solutions facilitates fiber formation in electroforming. The criteria used are dimensionless values of reduced viscosity and of reduced concentration, as well as the number of nodes in the physical entanglement of the macromolecules.

Ключевые слова: электроформование, поли-N-винилпирролидон, фенолформальдегидные олигомеры, растворы полимеров, характеристическая вязкость, вязкость, молекулярная масса, полимерные волокна.

Key words: electrospinning, poly(N-vinyl pyrrolidone), phenol-formaldehyde oligomers, polymer solutions, intrinsic viscosity, viscosity, molecular weight, polymer fibers.

Создание нетканых полимерных материалов на основе микроволокон и нановолокон, получаемых методом электроформования из растворов, является одним из перспективных направлений развития полимерного материаловедения.

Для разработки устойчивого процесса электроформования волокон требуется определить ряд необходимых и достаточных характеристик раствора, таких как динамическая вязкость раствора (η), критическая концентрация полимера ($c_{кр}$) и молекулярная масса ($M_{кр}$), концентрация порога перекрывания (c^*), время релаксации раствора (θ_z) и электропроводность (γ) [1]. В работе [2] приведены данные по этим характеристикам для поли-N-винилпирролидона (ПВП) с разными молекулярными массами.

На рис.1 приведена зависимость критической концентрации раствора ($c_{кр}$) ПВП в этаноле от молекулярной массы (ММ).

Можно предположить, что с ММ ≥ 400 тыс. (молекулярная масса – M^*) процесс электроформования волокон из раствора ПВП в этаноле будет устойчивым. Однако наличие только этих данных, как было показано ранее [1, 2], не гарантирует стабильности, непрерывности и устойчивости процесса электроформования волокон из растворов полимеров с заданными молекулярными характеристиками (ММ, ММР).

Теоретически можно показать, что для обеспечения устойчивого процесса электроформования необходимо, чтобы раствор полимера в условиях высокоскоростной деформации обла-

дал высокоэластическими свойствами и упругостью, которые обеспечиваются высокомолекулярной природой полимера и пространственной сеткой физических зацеплений макромолекул в объеме.

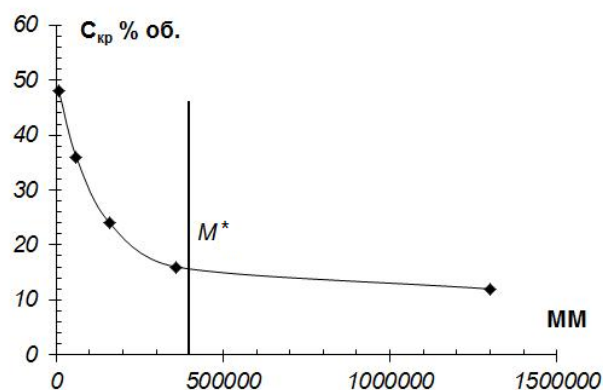


Рис. 1. Зависимость критической концентрации раствора ПВП в этаноле от молекулярной массы.

Для полимеров установлено, что плато высокоэластичности появляется при их деформировании, только начиная с определенной ММ (M_3), и протяженность его возрастает с ее увеличением (M_4 и M_5) (рис.2) [3]. Полимеры с молекулярной массой M_1 и M_2 не обладают высокоэластическими свойствами.

Для растворов полимеров, высокоэластичность также будет зависеть от ММ полимера, критической концентрации раствора и появления физической сетки зацеплений с определенной концентрацией узлов. Однако

получить зависимости, аналогичные кривым, представленным на рис. 2, в явном виде для растворов полимеров не удастся, и возникает задача описания реологического поведения растворов полимеров в комплексных приведенных координатах, по которым можно было бы судить о появлении у растворов высокоэластических и упругих свойств.

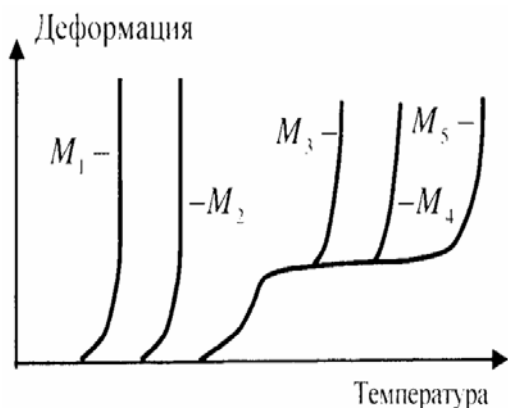


Рис. 2. Термомеханические кривые полимеров с разными молекулярными массами одного полимергомологического ряда ($M_1 < M_2 < M_3 < M_4 < M_5$) [3].

В работе [4] авторы указали на возможность представления реологических свойств растворов полимеров в приведенных координатах уравнения Мартина (1), что позволяет описать зависимость вязкости растворов полимеров от концентрации единой кривой для каждого полимера в любом хорошем растворителе с учетом взаимодействия полимера и растворителя в полуразбавленных и концентрированных растворах полимеров:

$$\lg \left(\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s c [\eta]} \right) = 0.43 K_M c [\eta], \quad (1)$$

где η – вязкость раствора полимера, η_s – вязкость растворителя, c – концентрация полимера в растворе, $[\eta]$ – характеристическая вязкость полимера, K_M – константа Мартина, которая характеризует меру взаимодействия полимера и растворителя в полуразбавленных и концентрированных растворах полимеров, где комплекс $c[\eta]$ или $K_M c[\eta]$ – приведенная концентрация, а $\{(\eta - \eta_s)/(\eta_s c[\eta])\}$ – приведенная вязкость [1, 5]. Характеристическую вязкость находят как:

$$[\eta] = k \bar{M}_w^\alpha, \quad (2)$$

где k и α – эмпирические константы, \bar{M}_w – молекулярная масса полимера.

Для построения зависимости в таких координатах достаточно знать коэффициенты k и α уравнения Марка-Куна-Хаувинка (2), константу Мартина (K_M) для выбранного растворителя и зависимость динамической

вязкости от концентрации полимера $\eta = f(c)$. В дальнейшем прогнозировать вязкость полимера от его концентрации в любом хорошем растворителе, можно зная только молекулярную массу ММ и характеристическую вязкость $[\eta]$ полимера, а также константу Мартина K_M .

Ниже приведены значения этих характеристик для растворов ПВП с разными ММ в этаноле:

ММ	K_M	$[\eta]$, см ³ /г
8000	0.15	8.2
60000	0.15	16.6
160000	0.20	29.1
360000	0.33	51.9
1300000	0.33	71.5

Константа Мартина возрастает с увеличением ММ и характеристической вязкости раствора полимера.

Ранее в работе [6] были предприняты попытки использования константы Мартина применительно к процессу электроформования волокон для описания межмолекулярного взаимодействия между полимером и растворителем в полуконцентрированных растворах, а также для оценки качества получаемых волокон [7].

Однако был сделан вывод о том, что характеристической вязкости раствора полимера недостаточно для построения универсальной кривой для полуразбавленных растворов полимеров, так как этот параметр отвечает только за конформацию макромолекул в выбранном растворителе и не отражает в явном виде межмолекулярное взаимодействие между полимером и растворителем.

В данной работе рассматривается вопрос о возможности применения безразмерных приведенных критериев и критериальных зависимостей для оценки высокоэластичности и концентрации узлов сетки физических зацеплений растворов полимеров и проектирования устойчивых процессов электроформования волокон.

В работе использовали поли-*N*-винилпирролидон с разными молекулярными массами (8000, 60 тыс., 160 тыс., 360 тыс. и 1300 тыс.) и растворы в этиловом спирте, а также фенолоформальдегидные олигомеры (ФФО) марок СФ-340А и ЯРБ с молекулярной массой ~ 500-800. Ранее [2] было показано, что ПВП хорошо растворим в этиловом спирте. Вязкость раствора полимера определяли на вискозиметре Гепплера, характеристическую вязкость – на вискозиметре Убеллоде. Характеристическую вязкость $[\eta]$ находили из уравнения Хаггинса (3):

$$\frac{\eta - \eta_s}{\eta_s} \cdot \frac{1}{c} = [\eta] + K_H [\eta]^2 \cdot c, \quad (3)$$

где K_H – константа Хаггинса.

В дальнейшем для краткости будем представлять выражение относительной вязкости (η_s/η_s) как η_{sp} .

Электроформование волокон из растворов ПВП разной концентрации проводили на капиллярной установке, описанной в работе [1].

Полученные экспериментальные данные по реологии растворов ПВП в этиловом спирте, предназначенные для электроформования волокон [8] нами впервые были представлены в виде критериальной зависимости вязкости растворов ПВП от концентрации в приведенных координатах, согласно рекомендациям работы [4].

На рис. 3 показаны зависимости в приведенных координатах $lg[\eta_{sp}/(c[\eta])]$ от $K_m c[\eta]$ для растворов ПВП с разной молекулярной массой и фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) марки СФ-340А и ЯРБ. Представленная критериальная зависимость позволяет оценить поведение растворов полимеров при деформировании с учетом ММ полимера, межмолекулярного взаимодействия и их концентрации, что позволяет судить о проявлении высокоэластических свойств и упругости растворов в процессе течения.

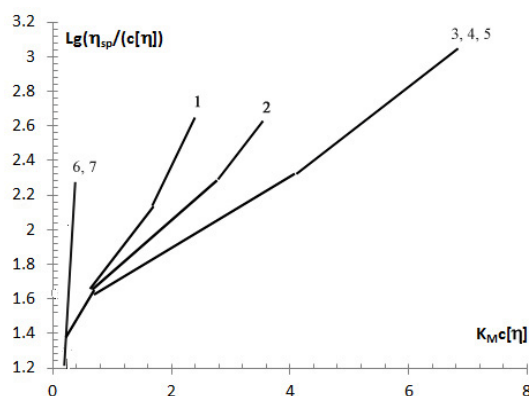


Рис. 3. Зависимость $lg[\eta_{sp}/(c[\eta])]$ для растворов ПВП с разной молекулярной массой и фенолоформальдегидных олигомеров (ФФО) марки СФ-340А и ЯРБ от $K_m c[\eta]$. ПВП: 1 – 8000, 2 – 60 тыс.; 3 – 160 тыс.; 4 – 360 тыс. и 5 – 1300 тыс.; 6 и 7 – ФФО марок СФ-340А и ЯРБ (ММ = 500 – 800).

Данные представленные в приведенных координатах (рис. 3) по своей форме напоминают кривые, представленные на рис. 2 для деформирования полимеров с разными ММ [3]. Можно предположить, что растворы полимеров с молекулярными массами выше некоторой молекулярной массы (M^*) будут обладать высокоэластичностью.

По форме кривых 1 и 2 можно полагать, что ФФО с небольшими ММ (500 - 800) не обладают высокоэластическими свойствами (полностью отсутствует плато высокоэластичности), и процесс электроформования будет неустойчив. Экспериментально доказано, что из растворов

ФФО с данными ММ не удастся получить непрерывные и штапельные волокна, а формируются только капли, размер которых определяется вязкостью растворов.

До значения параметра $K_m c[\eta] \leq 0.85$ кривые, полученные для ПВП разных молекулярных масс, сливаются в одну, что подтверждает отсутствие высокоэластических свойств у данных растворов полимеров. Далее с увеличением $K_m c[\eta] > 0.85$ кривые расходятся и появляется плато высокоэластичности, протяженность которого увеличивается в ростом ММ полимера. Для растворов ПВП с ММ = 8000 (кривая 3) плато практически не образуется и формирование волокон невозможно, для ММ = 60 тыс. (кривая 4) плато высокоэластичности слабо выражено и получение непрерывных волокон достаточно проблематично, однако можно получать штапельные волокна при $K_m c[\eta] \geq 2$.

Для растворов ПВП в этиловом спирте, начиная с ММ более 160 тыс., кривые 5, 6 и 7 сливаются (ММ = 160 тыс., 360 тыс. и 1300 тыс.) в одну и на ней появляется протяженное плато высокоэластичности, аналогично кривым на рис. 2 для M_3 , M_4 и M_5 . Методом электроформования из растворов ПВП с ММ 160 – 1300 тыс. были получены непрерывные волокна, при этом устойчивость процесса возрастала с увеличением ММ и при ММ = 1300 тыс. достигала своего оптимума. Наличие высокоэластичности у растворов полимеров с заданной концентрацией и молекулярной массой обеспечивает устойчивость технологического процесса электроформования волокон из растворов полимеров, что подтверждается экспериментальными данными, полученными в работе [2].

Следовательно, между термомеханической кривой (рис. 2) и кривой вязкости представленной в приведенных координатах (рис. 3) для растворов полимеров имеется определенная логическая связь, которая позволяет описывать явления, связанные с молекулярной массой полимера и появлением высокоэластических свойств у растворов полимеров.

Высокоэластичность растворов полимеров определяется строением молекулярной цепи, молекулярной массой, формированием физической сетки зацеплений макромолекул и концентрацией узлов, рассчитанной на молекулярную массу между узлами сетки зацеплений (M_e).

Так, в работе [7] было предложено оценивать число узлов (n_e)_s сетки зацеплений макромолекул в растворе по формуле:

$$(n_e)_s = \frac{M_w}{M_e} \varphi, \quad (4)$$

где φ – концентрация полимера, об. д.; M_e – средняя молекулярная масса отрезка цепи

между зацеплениями; M_w – молекулярная масса полимера.

В свою очередь M_e связана с $M_{кр}$ следующим соотношением [8]:

$$M_{кр} = aM_e. \quad (6)$$

Тогда число узлов сетки в растворе полимера можно выразить через $M_{кр}$ как

$$(n_e)_s = \frac{M_w}{M_{кр}} a \varphi, \quad (4)$$

где a – эмпирический коэффициент, для большинства гибкоцепных полимеров $a = 2.2 - 2.5$ [9] и $M_{кр}$ для ПВП ≈ 56 тыс.

По количеству узлов сетки зацеплений, приходящихся на M_e , были выделены три области структурообразования полимерной сетки в растворе [6]:

- область 1 при $0 < (n_e)_s \leq 2$ – формирование двумерной структуры сетки;
- область 2 при $2 < (n_e)_s \leq 3.5$ – начало формирования трехмерной сетки в объеме;
- область 3 при $(n_e)_s > 3.5$ – образование трехмерной (объемной) сетки зацеплений.

Экспериментально показано, что при электроформовании из растворов полимеров в 1-ой области образуются только капли, во 2-ой области – короткие волокна (штапельные) и капли; в 3-ей области – непрерывные полимерные волокна.

На рис. 4 показаны расчетные и экспериментальные зависимости числа узлов сетки зацеплений приходящихся на M_e для растворов ПВП в этаноле от концентрации полимера.

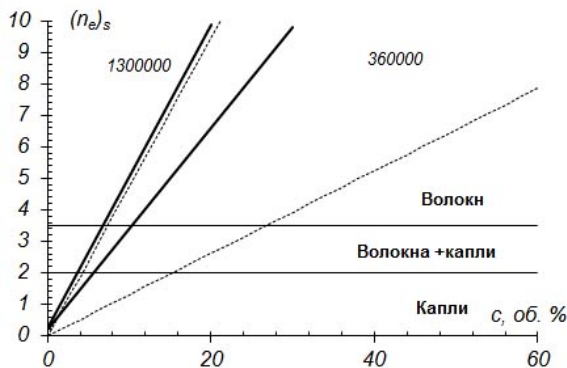


Рис. 4. Расчетные и экспериментальные зависимости числа узлов сетки зацеплений от концентрации ПВП в растворе этанола от концентрации полимера при разных молекулярных массах (пунктирная линия – расчет, сплошная линия – эксперимент).

Наилучшее совпадение расчетных и экспериментальных результатов для растворов ПВП наблюдается при больших MM ($M = 1300$ тыс.). Как показано на рис. 4 при $MM = 1300$ тыс. и концентрации полимера в растворе равной 7-8 % процесс электроформования полимерных волокон из раствора будет устойчив, что полностью подтверждается экспериментом.

С уменьшением молекулярной массы ПВП ($MM \leq 360$ тыс.) экспериментальные и расчетные данные не совпадают. Так экспериментально показано, что при данной MM непрерывные волокна можно получить уже при концентрации 10-12 об. %, а по расчету только при ~ 28 об. %, что по-видимому, связано с уменьшением M_e при снижении MM полимера.

В работе [6] экспериментально показано, что при условии $M_w/M_{кр} > 7$, процесс электроформования практически всегда устойчив, так как при этом выполняется условие $(n_e)_s > 3.5$. Для ПВП с MM 1300 тыс. отношение собственной молекулярной массы к $M_{кр}$ равно 23 и для 360 тыс. – 6.3. Условие $M_w/M_{кр} > 7$ начинает выполняться для растворов ПВП при $M = 400$ тыс. – 7.1, что соответствует молекулярной массе M^* , определенной по данным рис. 1.

Как было показано в работе [2], для электроформования волокон лучше всего использовать полимеры с высокими молекулярными массами (более M^*), что также хорошо согласуется с литературными данными [2, 3, 4, 8] и полностью подтверждается практикой.

Таким образом, о появлении у растворов полимеров высокоэластичности можно судить и по количеству числа узлов сетки зацеплений $[(n_e)_s \geq 3.5]$, что позволяет упростить прогнозирование составов растворов полимеров для электроформования.

Рассмотрим применимость установленных критериальных параметров к растворам ПВП с $MM=1300$ тыс. в этаноле, из которого получают непрерывные волокна методом электроформования.

В табл. 1 приведены значения параметров в приведенных координатах и числа узлов физической сетки зацеплений $(n_e)_s$ для растворов ПВП разных концентраций. Как видно из полученных данных критериальные параметры, установленные двумя независимыми методами, позволяют четко определить концентрационные границы растворов полимеров, пригодных для электроформования непрерывных волокон.

Таким образом, было показано, что о появлении у растворов полимеров с разной MM и концентрации высокоэластических свойств и упругости можно судить по зависимостям, построенным в приведенных координатах

$$\lg[\eta_{sp}/(c[\eta])] = f(K_m c[\eta])$$

по аналогии с термомеханической кривой для полимеров с различной MM .

Установлены необходимые и достаточные критериальные параметры для растворов ПВП в этаноле ($\lg[\eta_{sp}/(c[\eta])] \geq 1.9$; $K_m c[\eta] \geq 2$; $(n_e)_s \geq 3.5$) для формирования непрерывных волокон методом электроформования из растворов и экспериментально подтверждена возможность их практического использования.

Таблица 1. Характеристики растворов ПВП с ММ = 1300 тыс. для электроформования волокон

Электроформование волокон	Характеристики растворов ПВП в этаноле			
	с, об. %	$lg[\eta_{sp}/(c[\eta])]$	$K_{mc}[\eta]$	$(n_e)_s$
не формируются	3.0	1.63	0.85	2
формируются	7.0	1.9	2.0	3.5
формируются	11.0	2.2	3.5	5

ЛИТЕРАТУРА:

1. Филатов Ю.Н. Электроформование волокнистых материалов (ЭФВ-процесс). – М.: Нефть и газ, 1997. 231 с.
2. Петров А.В., Лукашевич А.Д., Бакеева И.В., Симонов-Емельянов И.Д., Филатов Ю.Н. Влияние молекулярной массы поли-N-винилпирролидона на получение ультратонких волокон методом электроформования из растворов // Вестник МИТХТ. 2011. Т. 6. №. С. 34–39.
3. Тагер А.А. Физико-химия полимеров. – М.: Научный мир, 2007. 576 с.
4. Vinogradov G.V., Malkin A.Ya., Blinova N.K., Srgeyenko S.I., Zabugina M.P., Titkova L.V., Yanovsky Yu.G., Shalganova V.G. Peculiarities of flow and viscoelastic properties of solutions of polymers with a narrow molecular-weight distribution // Eur. Polymer J. 1973. V. 9. P. 1231–1249.
5. Малкин А.Я., Исаев А.И. Реология: концепции, методы, приложения. – СПб.: ЦОП «Профессия», 2010. 560 с.
6. Shenoy S.L., Bates W.D., Frisch H.L., Wnek G.E. Role of chain entanglements on fiber formation during electrospinning of polymer solutions: good solvent, non-specific polymer-polymer interaction limit // Polymer. 2005. V. 46. P. 3372–3384.
7. Son W.K., Youk J.H., Lee T.S., Park W.H. The effects of solution properties and polyelectrolyte on electrospinning of ultrafine poly(ethylene oxide) fibers // Polymer. 2004. V. 45. № 9. P. 2959–2966.
8. Gupta P., Elkins C., Long T.E., Wilkes G.L. Electrospinning of linear homopolymers of poly-(methyl methacrylat): Exploring relationships between fiber formation, viscosity, molecular weight and concentration in good solvent // Polymer. 2005. V. 46. P. 4799–4810.
9. Аскадский А.А., Кондращенко В.И. Компьютерное материаловедение полимеров. Т. 1. Атомно-молекулярный уровень. – М.: Научный мир, 1999. 544 с.